

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP02/13577 #2

0/500114

25 JUN 2004 27.01.03

10 Rec'd PCT/JP 25 JUN 2004

10 Rec'd PCT/JP 25 JUN 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年12月27日

出願番号

Application Number:

特願2001-397774

[ST.10/C]:

[JP2001-397774]

出願人

Applicant(s):

東洋紡績株式会社

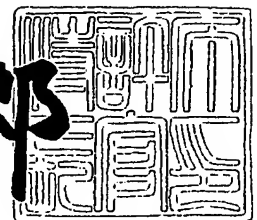
REC'D 21 MAR 2003	
WIPO	PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3012485

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN01-1104

【提出日】 平成13年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 27/00
B32B 27/34

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津前畑344番地 東洋紡績株式会
社 犬山工場内

 【氏名】 早川 聡

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津前畑344番地 東洋紡績株式会
社 犬山工場内

 【氏名】 多保田 規

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津前畑344番地 東洋紡績株式会
社 犬山工場内

 【氏名】 永野 ▲熙▼

【特許出願人】

 【識別番号】 000003160

 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

 【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂フィルムおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィルムの少なくとも片面の表面の窒素原子含有量が 0.1 % 以上 3.0 % 以下かつ、フィルム表面の濡れ張力が 36 mN/m 以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項 2】 請求項 1 記載の熱可塑性樹脂フィルムが、ポリエステル系樹脂又はポリスチレン系樹脂からなることを特徴とする熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂フィルムであって、左記フィルムを 10 cm × 10 cm の正形状に切り出した試料を 85℃ の温水中に 10 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃ の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が 20 % 以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項 4】 フィルムの少なくとも片面の表面を窒素雰囲気下でコロナ処理又はプラズマ処理することを特徴とする請求項 2、3 のいずれかに記載のフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、印刷時のインク密着性に優れ、かつアルカリ水溶液で脱離するタイプのインクに対して優れた脱離性を有する熱可塑性樹脂フィルムに関し、特に詳しくはフィルムをラベル状とする際のラベルカット後の開口性に優れた熱収縮性フィルム及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、熱収縮性フィルムは加熱により収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベル等の用途に広く用いられている。なかでも、塩化ビニル系樹脂やポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等からなる延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート（PET）容器、ポリエチレン容器、ガラス容器等の各種容器にお

いて、ラベルやキャップシールあるいは集積包装の目的で使用されている。

【0003】

これらの熱収縮性フィルムは、製造後、各種図柄の印刷工程を経て、印刷終了後は、必要に応じて、最終製品に用いられるラベル等のサイズに合わせてスリット加工され、さらに溶剤接着等の手段によりフィルムの左右端部を重ね合わせてシールしてチューブ状体にされ、チューブ状体のものを裁断して、ラベル、袋等の形態に加工される。そして、ラベルや袋状のものを開口させつつ容器に装着し、スチームを吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（スチームトンネル）や、熱風を吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（熱風トンネル）の内部を、ベルトコンベアー等にのせて通過させ、熱収縮させて容器に密着させている。

【0004】

ところで、前述の工程のうち、印刷工程においてインクのフィルムに対する密着性が悪いとインクの脱落、剥がれ等が発生して商品としての価値を損なうものとなる。特に、近年ではPETボトル用ラベル等においてリサイクルを目的とした、アルカリ水溶液中で脱離するタイプのインキや環境に悪影響を及ぼす有機溶剤を削減あるいは使用しない水性タイプのインク等が開発されているが、これらのインクは所定の目的とする各々の性状を達成する為に、インクのフィルムに対する密着性等の性能が従来タイプのものよりも低下している場合がある。これらの様々なインクに対して優れた密着性を有し、かつアルカリ水溶液中で良好な脱離性を発現でき、かつ前述のフィルムをラベル状とする際のラベルカット後の開口性に優れた熱収縮性フィルムが望まれていた。

【0005】

前述の様々なタイプのインク密着性を向上させる為には、例えばフィルム表面に通常の空気雰囲気下でのコロナ処理等の表面処理を施してフィルム表面の濡れ張力を高くする方法が考えられるが、これらの表面処理によってフィルム表面の濡れ張力を高めるとラベルカットした際にカット部分でフィルムが融着、ブロッキングを起こしてラベル装着時に開口不良が発生する問題が発生し、テトラヒドロフランや1, 3-ジオキソランによって溶剤接着してチューブ状にする際にフ

ィルムの耐溶剤性が低下して、溶剤接着部分が平面性を失い、いわゆるワカメ状になったり、チューブの溶剤接着部分が他のフィルム部分とブロッキングを発生する問題があった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような様々なタイプのインクに対する優れた密着性を有し、かつアルカリ脱離タイプのインクに対してアルカリ脱離性に優れ、かつラベルカット後のラベルの開口性に優れた熱収縮性フィルム及びその製造方法を提供することを課題とするものである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、フィルムの少なくとも片面の表面に窒素原子を含有し、そのフィルム表面の窒素原子含有量が 0. 1 % 以上 3. 0 % 以下、かつ、フィルム表面の濡れ張力が 3 6 mN / m 以上であることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

上記の特性を有する熱可塑性樹脂フィルムは様々なタイプのインクに対する印刷加工性、密着性等の印刷適性に優れ、かつアルカリ脱離タイプのインクに対してはアルカリ脱離性に優れ、かつラベルカット後の開口性においてもカット部分の融着やブロッキングが発生せずラベル装着での加工性に優れている。

【 0 0 0 9 】

本発明においては、窒素原子を含有する上記の表面特性を有する熱収縮性フィルムは、特にラベルのリサイクルを目的とした、アルカリ溶液中で脱離性を持つタイプのインクに対するアルカリ脱離性と密着性において優れた適性を有する。

【 0 0 1 0 】

さらに本発明においては、前記熱可塑性樹脂フィルムはフィルム強度、環境特性等の点で、ポリエステル系フィルムまたはポリスチレン系フィルムであることが好ましい。

さらに本発明においては、前記熱可塑性樹脂フィルムを 1 0 c m × 1 0 c m の正形状に切り出した試料を 8 5 ° C の温水中に 1 0 秒浸漬して引き上げ、次いで

25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が20%以上であることが好ましい。

上記特性を有するフィルムは低温から高温までの幅広い温度域において、容器のラベルに使用される熱収縮性フィルムに使用したとき、優れた収縮仕上がり性を有し、収縮斑、シワ、歪みが少ない収縮仕上がり外観を得ることができ、また美しい光沢感や透明性を得ることができる。

【0011】

上記本発明の表面特性を有する熱可塑性樹脂フィルムを得るための好ましい製造方法としては、熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面の表面に窒素雰囲気下でコロナ処理又はプラズマ処理を施すことが好ましい実施形態である。

【0012】

【発明の実施の形態】

本願発明の熱可塑性樹脂フィルムは様々なタイプのインクに対する優れた密着性を有し、かつアルカリ脱離タイプのインクに対してアルカリ脱離性に優れ、多様な用途に有用であるが、特に有用であると思われる熱収縮性フィルムを例にとって説明する。

本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、20%以上である熱収縮性フィルムを巻き取ってなるものであるのが好ましい。フィルムの熱収縮率が20%未満であると、フィルムの熱収縮力が不足して、容器等に被覆収縮させたときに、容器に密着せず、外観不良が発生するため好ましくない。より好ましい熱収縮率は30%以上、さらに好ましくは40%以上である。

【0013】

ここで、最大収縮方向の熱収縮率とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向は、正方形の縦方向または横方向の長さで決められる。また、熱収縮率(%)は、10cm×10cmの試料を、85℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向の

長さを測定し、下記式に従って求めた値である（以下、この条件で測定した最大収縮方向の熱収縮率を、単に「熱収縮率」と省略する）。

$$\text{熱収縮率} = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$$

【0014】

また、本発明の熱可塑性樹脂フィルムは少なくとも片面の表面に窒素原子を含有し、そのフィルム表面の窒素原子の含有量が0.1%以上3.0%以下である。該フィルム表面の窒素原子の含有量が0.1%未満では本発明の目的とする、様々なタイプのインクに対する密着性が不十分となる。また、該フィルム表面の窒素原子の含有量が3.0%を超える場合には、ラベルカット後の融着、ブロッキングが発生し、又、フィルムの表面性状の変化による滑性の低下が発生する。本発明での好ましい実施様態は、該フィルム表面の窒素原子含有量が0.20%以上2.9%以下、さらに好ましい実施様態は、該フィルム表面の窒素原子含有量が0.30%以上2.8%以下である。

【0015】

また、本発明においては、熱可塑性樹脂フィルムの窒素原子を含有するフィルム表面の濡れ張力が36 mN/m以上であることが必要である。該フィルム表面の濡れ張力が36 mN/m未満であると、様々なタイプのインクに対する密着性が不十分となる。本発明の好ましい実施様態は該フィルム表面の濡れ張力が37 mN/m以上、さらに好ましい実施様態は該フィルム表面の濡れ張力が38 mN/m以上である。また、該フィルム表面の濡れ張力の上限は特に制限されるものではないが、ラベルカット後の融着、ブロッキングの発生やフィルム滑性の点からは58 mN/m以下である。

【0016】

さらに、本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、ポリエステル系フィルムまたはポリスチレン系であることが好ましい。低温から高温までの幅広い温度域において良好な熱収縮特性を示し、収縮斑、シワ、歪みの少ない優れた収縮仕上がり外観を得られるためである。また、美しい光沢感や透明性にも優れている。

【0017】

上記要件を満足する熱可塑性樹脂フィルムを得るための好ましい製造方法を説

明する。従来から、熱収縮性フィルムのみならず、フィルムの製膜時あるいは製膜後に、フィルム表面の片面あるいは両面に空気雰囲気下でコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、紫外線処理等を実施して様々なインクに対する密着性を向上させることが行われている。中でも工業生産においては空気雰囲気下でのコロナ処理による表面処理が最も広く行われている。熱収縮性フィルムにコロナ処理を行うと他のフィルムと同様に、表面の濡れ張力が増加して前述の様々なタイプのインクに対する密着性が向上する。そして、コロナ処理によってアルカリで脱離するタイプのインクに対するアルカリ脱離性は向上するが、熱収縮性フィルムをラベルカットする際に融着やブロッキングが発生しやすくなることを本発明者らは見出した。

【 0 0 1 8 】

例えばポリエステルフィルムを例にとると、熱収縮性フィルムはポリエチレンテレフタレートを最多構成モノマー成分として、必要な熱収縮率を得るために、ポリマーの結晶性を低下させ、非晶化する1, 4-シクロヘキサジメタノールやネオペンチルグリコール等のモノマー成分や、ガラス転移温度(T_g)を低下させて低温での熱収縮率を発現させるための1, 4-ブタンジオールや1, 3-プロパンジオール等の低T_gモノマー成分を含有させており、特に前者の非晶化させる成分の効果によって、フィルム表面処理の無い状態(未処理状態)では未処理のPETフィルムよりもインクに対する密着性は優れている。

【 0 0 1 9 】

しかしながら、一般のPETフィルムで実施されているエネルギーレベルのコロナ処理を熱収縮性フィルムに施すと、特に前者の非晶化させる成分の効果によって、表面が過度に酸化処理されることによって、表面張力が必要以上に増加して前述のフィルムをラベルカットする際に融着やブロッキングが発生しやすくなり、また、フィルム表面の滑性がより滑りにくい状態へ変化することにより、フィルムの加工性が悪化したり、又、例えばフィルムをロール巻きの状態で保管した際にフィルム同士のブロッキングが発生する悪さを生じるので弱処理でのコロナ処理を施す必要がある。このような弱処理を行う場合には、熱収縮性フィルムの中でも特に非晶化させる成分の多いものでは通常のPETフィルム用のコロナ処

理設備では達成することが難しいために、弱処理用の特殊な電源や電極設備を新たに導入する必要が生じる。

【0020】

このような弱処理でのコロナ処理において、インクに対する密着性を向上させることは可能であるが、実用上必要なインク密着性のレベルまでコロナ処理を行うと、フィルムをラベルカットする際に融着やブロッキングが発生する問題がありこの両方の特性を両立することはできない。これらのインク密着性とアルカリ脱離タイプのインクに対する脱離性を確保し、かつフィルムをラベルカットする際に融着やブロッキングを発生させないためには、フィルム表面に窒素原子を含有させることが効果的であることを本発明者らは見出した。フィルム表面に窒素原子を所定の量含有させることによって上記効果を達成することができる。該フィルム表面の窒素原子の含有量が0.1%未満では本発明の目的とする、様々なタイプのインクに対する密着性が不十分となる。また、該フィルム表面の窒素原子の含有量が3.0%を超える場合には、ラベルカット後の融着、ブロッキングが発生し、又、フィルムの表面性状の変化による滑性の低下が発生する。本発明での好ましい実施様態は、該フィルム表面の窒素原子含有量が0.15%以上2.9%以下、さらに好ましい実施様態は、該フィルム表面の窒素原子含有量が0.2%以上2.8%以下である。なお、本発明でのフィルム表面の窒素原子の形態としては、窒素原子(N)の形態でもよく、又、窒素イオン(N^+)の形態のいずれでもよい。

【0021】

また、本発明においてはフィルムの窒素原子を含有するフィルム表面の濡れ張力は、36 mN/m以上であることが必要である。該フィルム表面の濡れ張力が36 mN/m未満であると、様々なタイプのインクに対する密着性が不十分となる。本発明の好ましい実施様態は該フィルム表面の濡れ張力が37 mN/m以上、さらに好ましい実施様態は該フィルム表面の濡れ張力が38 mN/m以上である。また、該フィルム表面の濡れ張力の上限は特に制限されるものではないが、ラベルカット後の融着、ブロッキングの発生やフィルム滑性の点からは58 mN/m以下であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

なお、通常の空気雰囲気下のコロナ処理においてはフィルム表面の濡れ張力を 38 mN/m 程度以上とすると、様々なインクに対する密着性、アルカリ脱離タイプのインクに対する脱離性は得ることができるが、ラベルカット後の融着、ブロッキングが発生する。窒素原子をフィルム表面に含有させることで、フィルム表面の濡れ張力を高め、かつラベルカット後の融着、ブロッキングの発生を抑止することができる。

【 0 0 2 3 】

本発明においては、熱可塑性樹脂フィルムは、塩化ビニル系樹脂やポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等いずれの素材を用いてもよいが、熱収縮工程において、低温から高温までの幅広い温度域において優れた収縮仕上がり性を有し、特に比較的低温域においても収縮斑、シワ、歪みが少ない収縮仕上がり外観を得ることができ、また美しい光沢感や透明性を得ることができることから、ポリエステル系樹脂またはポリスチレン系樹脂より構成されたフィルムであることが好ましい。本発明においては、ポリエステル系樹脂及びポリスチレン系樹脂のいずれにおいてもフィルム表面の適正な窒素含有量と濡れ張力の適正な範囲は同一である。

【 0 0 2 4 】

ポリエステル系樹脂としては、ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸、それらのエステル形成誘導体、脂肪族ジカルボン酸の1種以上を用い、多価アルコール成分と重縮合した公知の（共重合）ポリエステルを用いることができる。芳香族ジカルボン酸として、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。またこれらのエステル誘導体としてはジアルキルエステル、ジアリールエステル等の誘導体が挙げられる。また脂肪族ジカルボン酸としては、ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸等が挙げられる。また、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多価のカルボン酸を、必要に応じて併用してもよい。

【0025】

多価アルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ダイマージオール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等のアルキレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。また、多価アルコールではないが、 ϵ -カプロラクトンも使用可能である。

【0026】

ポリエステル系熱収縮性フィルムを構成するポリエステル原料は、単独でもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。単独の場合は、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエチレンテレフタレート以外のホモポリエステルが好ましい。ポリエチレンテレフタレート単独では、熱収縮性が発現しないからである。

【0027】

熱収縮特性の点からは、 T_g の異なる2種以上のポリエステルのブレンドして使用することが好ましい。ポリエチレンテレフタレートと共重合ポリエステル（2種以上であってもよい）を混合して使用することが好ましいが、共重合ポリエステル同士の組み合わせであってもよい。また、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレート同士を組み合わせたり、これらと他の共重合ポリエステルの組み合わせを用いることもできる。最も熱収縮特性的に好ましいのは、ポリエチレンテレフタレートと、ポリブチレンテレフタレート、エチレングリコールとネオペンチルグリコールとの混合ジオール成分とテレフタル酸とからなる共重合ポリエステルとの3種類のブレンドタイプである。2種以上のポリエステルの併用する場合は、前記したように、それぞれのポリマーのチップをホッパ内でブレンドすることが、生産効率

の点からは好ましい。

【0028】

ポリエステルは常法により溶融重合することによって製造できるが、ジカルボン酸類とグリコール類とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法等が挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によって得られるポリエステルであってもよい。ポリエステルの重合度は、固有粘度にして0.3～1.3 dl/gのものが好ましい。

【0029】

ポリエステルには、着色やゲル発生等の不都合を起こさないようにするため、酸化アンチモン、酸化ゲルモニウム、チタン化合物等の重合触媒以外に、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム等のMg塩、酢酸カルシウム、塩化カルシウム等のCa塩、酢酸マンガン、塩化マンガン等のMn塩、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等のZn塩、塩化コバルト、酢酸コバルト等のCo塩を、ポリエステルに対して、各々金属イオンとして300 ppm以下、リン酸またはリン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル等のリン酸エステル誘導体を磷(P)換算で200 ppm以下、添加してもよい。

【0030】

上記重合触媒以外の金属イオンの総量がポリエステルに対し300 ppm、またP量が200 ppmを超えるとポリマーの着色が顕著になるのみならず、ポリマーの耐熱性や耐加水分解性が著しく低下するため好ましくない。

このとき、耐熱性、耐加水分解性等の点で、総P量(P)と総金属イオン量(M)とのモル原子比(P/M)は、0.4～1.0であることが好ましい。モル原子比(P/M)が0.4未満または1.0を超える場合には、フィルムが着色したり、フィルム中に粗大粒子が混入することがあるため好ましくない。

【0031】

上記金属イオンおよびリン酸及びその誘導体の添加時期は特に限定しないが、一般的には、金属イオン類は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエス

テル化前に、リン酸類は重縮合反応前に添加するのが好ましい。

また、必要に応じて、シリカ、二酸化チタン、カオリン、炭酸カルシウム等の微粒子を添加してもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤等を添加することもできる。

【0032】

ポリスチレン系熱収縮フィルムは、ポリスチレン系ポリマーから得ることができる。ポリスチレン系ポリマーとは、スチレン；*p*-、*m*-または*o*-メチルスチレン、2, 5-, 3, 4-または3, 5-ジメチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン等のアルキルスチレン；*p*-、*m*-または*o*-クロロスチレン、*p*-、*m*-または*o*-ブロモスチレン、*p*-、*m*-または*o*-フルオロスチレン、*o*-メチル-*p*-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン；*p*-、*m*-または*o*-クロロメチルスチレン等のハロゲン置換アルキレンスチレン；*p*-、*m*-または*o*-メトキシスチレン、*p*-、*m*-または*o*-エトキシスチレン等のアルコキシスチレン；*p*-、*m*-または*o*-カルボキシメチルスチレン等のカルボキシアリルスチレン；*p*-ビニルベンジルプロピルエーテル等のアルキルエーテルスチレン；*p*-トリメチルシリルスチレン等のアルキルシリルスチレン；ビニルベンジルジメトキシホスファイド等のスチレン系モノマーを1種または2種以上用いて、公知のラジカル重合等で得られるポリマーである。

【0033】

スチレン系ポリマーはシンジオタクチック構造のものとアタクチックポリマーとを混合して使用することもできる。スチレン系ポリマーの分子量としては、重量平均分子量 (*M_w*) で10000以上が好ましく、50000以上がより好ましい。*M_w*が1万未満では、強伸度特性や耐熱性に優れたフィルムが得られない。

【0034】

これらのスチレン系ポリマーに、熱可塑性樹脂またはゴムをブレンドすることにより、良好な特性が得られる。熱可塑性樹脂としては、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂；前記した各種ポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン46、ポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミ

ド；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン類が好ましいものとして挙げられる。

【0035】

ゴム成分としては、スチレン系モノマーを構成成分として含むゴム類が好ましく、スチレンーブタジエンブロック共重合体（SBS）、SBSのブタジエン部分を一部または全部水素化（以下、水添化物）したもの、スチレンーイソブレンブロック共重合体（SIS）、SIS水添化物、（メタ）アクリル酸メチルブタジエーンスチレン共重合体、アクリロニトリルー（メタ）アクリル酸アルキルエステルブタジエーンスチレン共重合体等が挙げられる。これらは、スチレンユニットを有しているため、スチレン系ポリマーに対する分散性が良好であり、物性改良効果大きい。

【0036】

また、ゴムのミクロドメインを形成させてもよく、この場合に利用できるゴムとしては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、エチレンープロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、ポリエーテルエステルゴム、ポリエステルエステルゴム等が利用可能である。ポリエステルの場合と同様、公知の添加剤を添加してもよい。

【0037】

また、本発明の熱可塑性樹脂フィルムに対して使用するアルカリ脱離性を有するタイプのインクとは、例えば熱収縮フィルム上にインク層を積層した試料1gを1cm角に切断して100ccのNaOH3%水溶液（90℃）中で30分攪拌した後、水洗乾燥しインク除去率が90%以上であるインクを意味する。除去されるのは、インク層がアルカリ性温湯中で主として膨潤又は溶解されることによる。実用的には弱アルカリ性温湯による洗浄は通常30分前後行われ、その間にインク層が脱落するものであればよい。

【0038】

インク層に上記特性を持たせる方法としては特に制約はないが、例えばアルカリ性温湯中で可溶な又は膨潤性の化合物を通常使用されるインク、例えば顔料又

は染料からなる着色体、バインダー、揮発性有機溶剤を構成成分とするインクに添加する方法が挙げられる。アルカリ性温湯中で可溶又は膨潤性の化合物としては、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、酢酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の無機塩、アスコルビン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の有機酸又はその塩、ポリエチレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイド等の高分子ポリエーテル、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸又はそれらの金属塩並びにそれらの共重合体、例えばポリスチレンとポリアクリル酸及び／又はポリメタクリル酸等のアクリル系化合物との共重合体等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

また、上記化合物としては常温で液体のものも挙げられ、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのモノエチル、モノプロピル、モノブチルエーテルあるいはモノメチル、モノエチル、モノプロピル、モノブチルエーテル或いはモノメチル、モノエチルエステル等、その他、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。中でもインク層中に残存することが必要であることから高沸点であることが好ましく、具体的には沸点が50℃以上のものが好ましく、さらにアルカリ性温湯への可溶性から多価アルコールのモノアルキルエーテルが特に好ましい。

【 0 0 4 0 】

本発明の熱可塑性樹脂フィルムを得るための好ましい製造方法を説明する。フィルムの少なくとも片面の表面に窒素原子を含有させる方法としては、該フィルム表面を窒素雰囲気下でコロナ処理又はプラズマ処理をする方法が好ましい。窒素雰囲気下でコロナ処理又はプラズマ処理をすることにより、窒素原子は窒素原子(N)の形態か、窒素イオン(N⁺)の形態でフィルム表面に存在する。又、フィルム表面の窒素原子量をコントロールする方法としては、コロナ処理又はプラズマ処理での設備や処理条件を変更することが挙げられる。設備面では例えばコ

ロナ処理設備においては電源の周波数や放電電極の材質、形状、本数、処理ロールの材質、放電電極とフィルム処理面とのギャップ、窒素雰囲気下での窒素ガス濃度が挙げられ、条件面ではフィルム走行速度、雰囲気温度や処理時のロール表面温度等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

例えばコロナ処理において好ましい設備を例示すると、電源の周波数としては、8 KHzから60 KHzの範囲が好ましい。放電電極の材質としては、アルミニウム又はステンレスが好ましく、放電電極の形状はナイフエッジ状、バー状、又はワイヤー状であることが好ましい。また、放電電極の本数はフィルム表面を均一処理する為に、2本以上であることが好ましい。処理ロールは、コロナ放電を行う場合の対極となるものであるが、少なくとも表面の材質は誘電体である必要がある。誘電体材質としては、シリコンゴム、ハイパロンゴム、EPTゴム等を用いることが好ましく、少なくとも処理ロール表面を1 mm厚以上の厚さで被覆することが好ましい。また、放電電極とフィルム処理面のギャップは0.2 mm～5 mm程度の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

また、条件面ではフィルムの走行速度（処理速度）は設備能力の範囲内で任意の速度で処理を行うことができる。雰囲気温度は15℃から120℃程度の範囲内で任意の温度を選択することができるが、本発明の熱収縮性フィルムの物性変化を防止する観点からは110℃以下が好ましく、100℃以下がさらに好ましい。また、窒素雰囲気中の窒素濃度は、空気を窒素雰囲気に置換した際の雰囲気の酸素濃度として、好ましくは2000 ppm以下、より好ましくは1000 ppm以下、さらに好ましくは700 ppm以下である。

【 0 0 4 3 】

また、処理ロール表面は温調設備により温度制御することが好ましい。処理ロール表面は30℃から70℃の範囲内にあることが好ましい。また、必要に応じて処理ロールの前又は後に調温ロールを配置することもできる。

なお、本発明の熱可塑性樹脂フィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラベル用熱収縮性フィルムとしては、10～200 μmが好ましく、20

～100 μmがさらに好ましい。

【0044】

【実施例】

以下、以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

【0045】

(1) 熱収縮率

フィルムを走行方向およびその直交方向に沿うように10cm×10cmの正方形に裁断し、85℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に10秒浸漬した後、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた値である。

熱収縮率(%) = $100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$
最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とした。

【0046】

(2) フィルム表面の窒素原子含有量

X線光電子分光法測定装置(ESCA測定装置)によりフィルム表面の全元素量に対する窒素元素量の比率を定量して求めた。

【0047】

(3) フィルム表面の濡れ張力

JIS K6768の方法にてフィルム表面の濡れ張力を測定した。

【0048】

(4) インク密着性

大日精化工業(株)製インク「ダイエコロSRF915紅」と「SRF希釈溶剤No.2」を100:10の重量比で混合後、マイヤーバー#5を使用してフィルム上に塗布後、ただちにドライヤーの室温風にて15秒間乾燥した。該サンプルにセロハンを貼りつけた後に該テープを剥離して剥離後のインクピンホールの発生状況を以下に従い評価した。

：インクピンホールの発生なし

：インクピンホール発生するが全て1mm未満のサイズ

×：インクピンホールが発生して1mm以上のサイズのものあり

【0049】

(5) インクのアルカリ脱離性

(4)の方法にてフィルム表面にインクを塗布後、該サンプルを2cm×20cmのサイズに裁断し、温度を85℃±2℃の範囲内に制御した1.5%NaOH水溶液中に20分間浸漬後取りだして直ちに25℃±2℃の範囲内に20秒間浸漬して取りだし、インク層の脱離状態を目視で判定した。

：インク層が全て脱離

△：インク層が部分的に脱離、または取りだし後に綿棒でインク層をこすると容易に剥離可能

×：インク層が脱離せず、かつ取りだし後に綿棒でインク層をこすっても剥離不可能

【0050】

(6) ラベルカット後の開口性

熱収縮性フィルムをスリットし、続いて、センターシールマシンを用いて1,3-ジオキソランで溶剤接着してチューブを作り、二つ折り状態で巻き取った。裁断機で連続的に裁断して(裁断ラベル数200)、熱収縮性フィルムラベルを作成後、手で全数開口して裁断部の開口性を判定した。

：裁断部が抵抗なく開口できる

△：裁断部が軽い抵抗ある場合あるが開口可能である

×：裁断部が開口不可能な部分あり

【0051】

(7) 表面処理のフィルム面積当りエネルギー換算値

表面処理のフィルム面積当りエネルギー換算値 ($KW/m^2 \cdot min$)

=高周波電源装置電流値(A)×電圧(V)÷電極幅(m)÷フィルム走行速度(m/min)

として求めた。

【0052】

〔合成例1〕（ポリエステル合成）

攪拌機、温度計および部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレープに、ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート（DMT）100モル%と、グリコール成分として、エチレングリコール（EG）72モル%とネオペンチルグリコール（NPG）30モル%を、グリコールがモル比でメチルエステルの2.2倍になるように仕込み、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を0.05モル（酸成分に対して）と、重縮合触媒として三酸化アンチモン0.025モル（酸成分に対して）添加し、生成するメタノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行った。その後、280℃で26.7Paの減圧条件の下で重縮合反応を行い、固有粘度0.73dl/gのポリエステル（A）を得た。

【0053】

〔合成例2および合成例3〕

合成例1と同様な方法により、表1に示すポリエステル原料チップ（B）および（C）を得た。なお、表中、BDは、1,4-ブタンジオールである。それぞれのポリエステルの固有粘度は、チップBが0.72dl/g、チップCが1.20dl/gであった。

【0054】

【表 1】

	ポリエステルの組成(モル%)				フィルム組成(質量%)				
	ジカルボン酸成分	ジオール成分			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
		EG	NPG	BD					
チップA	100	70	30	—	53	53	53	53	53
チップB	100	100	—	—	37	37	37	37	37
チップC	100	—	—	100	10	10	10	10	10

【0055】

(実施例 1)

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表 1 に示したように、チ

チップAを53質量%、チップBを37質量%、チップCを10質量%を、押出機直上のホッパに、定量スクリーフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180 μ mの未延伸フィルムを得た。上記未延伸フィルムを100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に80℃で4.0倍延伸し、続いて80℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45 μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。

【0056】

続いて該フィルムを、処理電極及び処理部分を囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気中に置換したコロナ処理装置に導き、表2の条件で窒素雰囲気下でのコロナ処理を施した。このとき、高周波電源装置は春日電機社製装置を使用し、発振周波数は45KHz \pm 3KHz、処理電極はアルミニウム製のバー型電極、処理電極とフィルム間のギャップは0.5mm、処理ロールは表面材質がシリコンゴム製のものを使用し、処理ロール表面温度は40℃とし、窒素雰囲気下での窒素濃度の指標として、空気を窒素置換した雰囲気中の酸素濃度の値は700ppmであった。得られたフィルムの物性値を表2に示す。

【0057】

(比較例1)

実施例1で、製膜後に窒素雰囲気下でのコロナ処理を施さない以外は、実施例1と同様の方法で厚さ45 μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表2に示す。

【0058】

(実施例2)

実施例1と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に80℃で4.0倍延伸し、続いて80℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45 μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、処理電極及び処理部分を囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気中に置換したコロナ処理装置に導き、表2の条件で実施例1と同じ窒素雰囲気濃度下でのコロナ処理を施した。このときの処理設備は

実施例 1 と同じものを使用した。熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

(比較例 2)

実施例 1 と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 1 0 0 ℃で 1 0 秒間予熱した後、テンターで横方向に 8 0 ℃で 4 . 0 倍延伸し、続いて 8 0 ℃で 1 0 秒間熱処理を行って、厚さ 4 5 μ m の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、空気雰囲気下のコロナ処理装置に導き、表 2 の条件でコロナ処理を施した。このときの処理設備は実施例 1 と同じものを使用した。熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

(比較例 3)

実施例 1 と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 1 0 0 ℃で 1 0 秒間予熱した後、テンターで横方向に 8 0 ℃で 4 . 0 倍延伸し、続いて 8 0 ℃で 1 0 秒間熱処理を行って、厚さ 4 5 μ m の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、窒素雰囲気下のコロナ処理装置に導き、表 2 の条件でコロナ処理を施した。このときの窒素雰囲気濃度は、雰囲気酸素濃度として 3 2 0 0 P P m であり、処理設備は実施例 1 と同じものを使用した。熱収縮性フィルムを得た。

【 0 0 6 1 】

得られたフィルムの物性値を表 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 2】

	コロナ処理条件			熱収縮率 (%)	フィルム表面 窒素原子 含有量 (%)	濡れ張力 (mN/m)	インク 密着性	アルカリ 脱離性	ラベルカット 後の開口性
	雰囲気	雰囲気中酸 素濃度(pp m)	表面処理エネ ルギー-換算値 (KW/m ² ・min)						
実施例1	窒素	700	0.20	49.5	0.4	53.5	○	○	○
実施例2	窒素	700	0.52	48.5	1.0	58.0	○	○	○
比較例1	—	—	—	49.5	0	35.0	×	△	○
比較例2	空気	205000	0.20	49.0	0	58.0	○	○	×
比較例3	窒素	3200	0.20	49.0	0	56.0	○	○	×

【0063】

【発明の効果】

本発明の熱収縮性フィルムは、様々なタイプのインクに対するインク密着性に

優れ、かつアルカリ水溶液で脱離するタイプのインクに対して優れた脱離性を有し、かつフィルムをラベル状とする際のラベルカット後の開口性に優れ、工業生産上において非常に有用なものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 様々なタイプのインクに対する優れた密着性を有し、かつアルカリ脱離タイプのインクに対してアルカリ脱離性に優れた熱可塑性樹脂フィルム及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 フィルムの少なくとも片面の表面に窒素原子を含有し、そのフィルム表面の窒素原子含有量が0.1%以上3.0%以下、かつ、フィルム表面の濡れ張力が36 mN/m以上であること。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.